537.53
M37k

The person charging this material is responsible for its return to the library from which it was withdrawn on or before the **Latest Date** stamped below.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University.

To renew call Telephone Center, 333-8400

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY AT URBANA-CHAMPAIGN

SEP 2 8 1979

L161—O-1096

UNIVERSITY OF
ILLINOIS LIBRARY
AT URBANA-CHAMPAIGN
BOOKSTACKS

ПРОБЛЕМЫ НОВЕЙШЕЙ ФИЗИКИ

ВЫПУСК XVIII

Ю. П. МАСЛАКОВЕЦ

КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

ГТТИ · 1934

a/c
ann. - 30
"
Fl/95

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИКИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ

ПРОБЛЕМЫ НОВЕЙШЕЙ ФИЗИКИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ

акад. А. Ф. Иоффе, проф. С. Ф. Васильева, Д. З. Будницкого

ВЫПУСК XVIII

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ

Ю. П. МАСЛАКОВЕЦ

КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО · ЛЕНИНГРАД · МОСКВА · 1934

4-я типография ОНТИ НКТП СССР „Красный Печатник". Ленинград, Международный, 75а

537.53
М37к

ВВЕДЕНИЕ.

В самом начале изучения газового разряда в 1853 г. Грове указал на новое явление, которому теперь присвоено название „катодное распыление". Он заметил, что прохождение тока в газе при низком давлении сопровождается разрушением катода и образованием вследствие этого металлического налета на стенках сосуда, в котором происходил разряд. В последние годы, с развитием вакуумной техники и внедрением всевозможных вакуумных и газовых приборов во все отрасли электротехники „катодное распыление" перестало быть предметом исследования только физиков, интересующихся им, как явлением природы, но заставило изучать его и как фактор, нарушающий работу катода. С другой стороны, катодное распыление металлов теперь широко используется для получения тонких металлических слоев на различных материалах и применяется в целом ряде производств.

Как и при разряде в газе с холодными электродами, так и в газовых лампах с нагретым катодом катодное распыление обусловливается положительными ионами, которые под влиянием электрических сил могут получать значительные скорости и, бомбардируя поверхность катода, вызывать сильное его разрушение. В то время, когда не существует двух различных мнений относительно положительного иона с большой кинетической энергией, как первопричины распыления металлов, самый механизм явления однако не получил однозначного объяснения.

LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT URBANA-CHAMPAIGN

Только в самое последнее время изучение газового разряда подвинулось настолько, что позволяет детально описывать процессы, протекающие в непосредственной близости катода. Это дает уверенность в возможности в скором времени получить окончательную картину механизма такого сложного явления, как катодное распыление.

Чтобы строить какую-нибудь теорию, исследователи должны были иметь ответ на следующие вопросы: 1) что такое представляют из себя те частицы, которые вырываются из катода? Являются ли они атомами металла, распространяющимися в газе, как пары металла при возгонке, или это субмикроскопические частицы металла, состоящие из большого числа атомов? 2) Как определяется зависимость распыляемости катода от скорости ионов, бомбардирующих катод? 3) Какая зависимость распыляемости катода от физических и химических свойств металла, из которого он сделан, а также от физических и химических свойств газа, в котором производится распыление?

Хотя катодное распыление особенно характерно для самоподдерживающегося разряда (тлеющего), но при изучении распыления в нем очень трудно получить непосредственно из эксперимента ясный ответ на приведенные выше вопросы. При самоподдерживающемся разряде сила тока, катодное падение (также и разность потенциалов между катодом и анодом) и давление газа суть три величины, связанные между собой. Каждая из этих величин зависит одновременно от двух других:

$$i = f_1(V, p), \quad V = f_2(p, i).$$

В случае определения зависимости распыления катода от приложенного к электродам напряжения при постоянной силе тока приходится одновременно с изменением

разности потенциалов между электродами изменять давление газа, что само собой должно влиять на распыляемость металла.

Поэтому нужно критически подходить к выводам, сделанным на основании старых работ, тем более, что в них не принимались во внимание побочные явления, могущие влиять на окончательные численные результаты опытов. Результаты работ, сделанных в последнее десятилетие при исследовании не самоподдерживающегося разряда (Ген. Электр. Комп. в Лондоне[1] и Кингдон и Лэнгмюир[2]), позволили ближе подойти к самой сущности явления распыления. В них была изменена методика, и изучение распыления производилось при гораздо более низком давлении газа. Кроме того, распыление происходило не при самоподдерживающемся разряде (ионы получались ионизацией газа электронами, испускаемыми калящейся вольфрамовой нитью), поэтому процесс не зависел от свойств самого разряда, и ионы могли иметь любые скорости (ниже нормального катодного падения).

Несмотря на то, что для понимания самого механизма распыления трудно непосредственно использовать данные опытов при самоподдерживающемся разряде, имеющийся качественный и количественный материал представляет очень большую ценность как для правильного технического использования катодного распыления (в этом случае самоподдерживающийся разряд имеет все преимущества), так и для уяснения явлений, происходящих в газовых лампах с холодными и калящимися электродами.

Переходя к непосредственному описанию свойств катодного распыления, необходимо остановиться на конструкции приборов, в которых производится как техническое распыление, так и изучение его свойств в самоподдерживающемся разряде.

При конструкции установок для распыления всегда приходится иметь в виду, что газовый разряд облегчает протекание химических реакций, и таким образом незначительные примеси активных газов легко вступают в химическое соединение даже с такими стойкими металлами, как платина, и тем самым могут искажать результаты и приводить к неверным выводам. Отсутствие одних и тех же условий опыта, что особенно относится к более ранним работам, и объясняет несовпадение количественных данных у разных авторов. Идеальной чистоты газа в приборах, составными частями которых являются шлифы, притертые стеклянные колпаки, вообще отвечать не могут, поэтому при более жестких требованиях приходится работать в целиком запаянных сосудах.

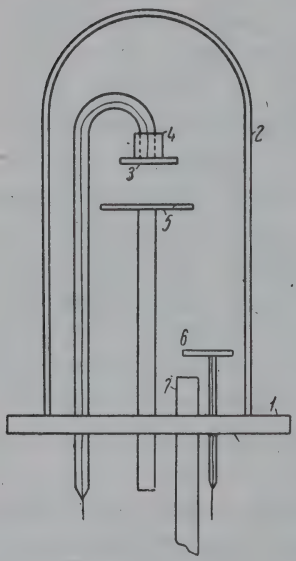

Рис. 1.

Первые имеют то преимущество, что позволяют легкую смену различных частей прибора, во вторых приборах может быть достигнуто наиболее полное обезгаживание всех частей.

На рис. 1 приводится установка, пригодная как для получения металлических слоев, так и для различных исследований. К стеклянной пластине (*1*) притирается на ваккуумной замазке стеклянный колокол. В пластине сделаны отверстия, через которые на белом сюргуче, менделеевской замазке или пицеине вставлены электроды; катод (*3*) укрепляется на стеклянной трубке, в которой к нему подходит защищенный от разряда проводник для

подачи напряжения. Стеклянная трубка, соприкасающаяся с катодом, закрыта кварцевым кольцом (*4*). Непосредственно под катодом на металлическом стержне, проходящем через дно прибора, находится подымающийся столик: анод выведен в сосуд отдельно и представляет из себя пластинку металла сравнительно небольшой площади (*6*); через трубку (*7*) производятся откачка и наполнение сосуда газом.

Покрываемый предмет помещается на столик и покрывается тонким слоем металла, из которого сделан катод. Можно сказать, что при распылении равномерность покрывания металлическим слоем велика особенно в тех случаях, когда поверхность катода превосходит поверхность покрываемой пластинки. При соблюдении условий чистоты в такой установке можно получить идеальные серебряные слои, но загрязнение газа, в котором происходит распыление, приводит к потемнению слоев, потому что продуктом распыления является уже не чистый металл катода, а смесь с его соединением, например, с окисью.

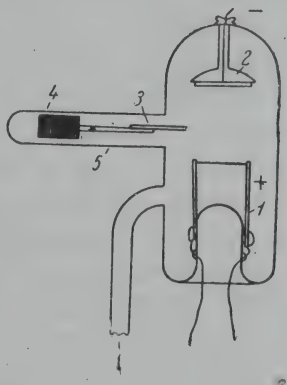

Рис. 2.

Описанная выше установка является самой примитивной для технического использования катодного распыления. При исследованиях, когда требуется особая чистота газа, в котором производится распыление, а также для получения наиболее чистых металлических слоев употребляются следующего типа приборы (рис. 2).

В запаянном стеклянном сосуде анод (*1*) представляет из себя вольфрамовую нить, которая может накаливаться

током от внешнего источника напряжения и может служить для предварительного обезгаживания катода (*2*). В этом случае накаленная нить является источником электронов, а катод (*2*) анодом и доводится электронной бомбардировкой в случае тугоплавкого металла почти до белого каления. Обезгаживание катода может также производиться и в контуре высокой частоты. При тренировке катода приемная для продуктов распыления пластинка отводится магнитом в отросток (*5*) (пластинка укреплена на железном цилиндре (*4*), двигающемся в салазках). Если необходимо вынуть пластинку (*3*), то вскрывается отросток (*5*) и вынимается вся подвижная система. Конечно, почти каждый исследователь сообразно поставленной им задаче видоизменял конструкцию прибора, в котором производилось распыление. Но под тип описанных выше приборов, употребляемых в Электрофизическом институте, можно подвести почти все конструкции, в которых происходит распыление при самоподдерживающемся разряде.

I. ЗАВИСИМОСТЬ РАСПЫЛЕНИЯ КАТОДА ОТ УСЛОВИЙ РАЗРЯДА.

Когда приходится подойти к конкретной задаче распыления, например, для его технического применения, бывает трудно непосредственно использовать имеющийся обширный литературный материал. Большинство исследований сделано в условиях, специально созданных для наилучшего определения того или иного свойства распыляемости катода. Поэтому целесообразно привести зависимость распыляемости катода в обыкновенных условиях.

Из-за свойств газового разряда при сложной зависимости между давлением газа, силой тока и разности потенциалов между электродами приходится выбирать две независимые переменные. Естественно, что такими пере-

менными удобнее всего сделать давление p и разность потенциалов между катодом и анодом V.

Этим самым выбором уже будет определяться i—сила тока при постоянных геометрическех размерах всех частей установки.

На рис. 3 приводится зависимость распыляемости медного катода, представлявшего из себя диск 20 *мм* диаметра и 0,5 *мм* толщины. Распыляемость определялась как потеря в весе катода при распылении в течение 20 минут времени в водороде.

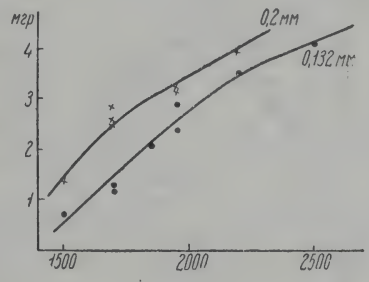

Рис. 3.

Распыление производилось при двух давлениях: при 0,2 *мм* и при 0,132 *мм* ртутного столба; также взята точка и при третьем давлении — 0,066 *мм*. Из этих кривых можно сразу сделать следующий вывод: потеря в весе катода или распыляемость растет с повышением разности потенциалов между электродами. При более высоких напряжениях можно заметить стремление кривых спадать к оси абсцисс. Некоторые авторы высказывали даже предположение, что с повышением напряжения (аномального катодного падения) распыляемость катода начинает не зависеть от напряжения, достигая какой-то граничащей величины. Нужно не забывать, что сила тока также зависит от напряжения. Если пересчитать потерю в весе катода во время распыления при различных напряжениях на 1 миллиампер тока, идущего в этом случае, то зависимость распыляемости от напряжения примет другой вид.

На рис. 4 кривые, изображающие потерю в весе катода на 1 mA тока при различных напряжениях имеют

резко выраженный максимум. Положение максимума зависит от давления газа при распылении и соответствует в этом случае напряжениям, когда при двух давлениях сила тока, а следовательно и плотность тока имеет определенную одинаковую величину. Распыляемость катода на 1 mA тока больше при меньших давлениях, чем при больших; при давлении в 0,132 *мм* рт. ст. при напряжении 2500 V распыляемость на 1 mA равняется 0,85 *мг* в то время, когда при давлении в 0,066 *мм* она равнялась 1,96 *мг*.

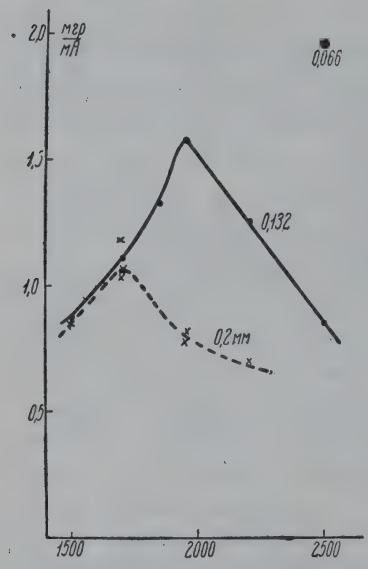

Рис. 4.

На рис. 5 приводится зависимость распыляемости (потери веса катода) от силы тока, сосчитанная по тем же данным. Вначале, при увеличении силы тока, кривые показывают сильное возрастание распыляемости катода. С некоторой же величины силы тока возрастание распыляемости идет значительно медленнее. Место излома кривых определяет максимум распыляемости от напряжения при разных давлениях. На основании нарисованной здесь картины было бы конечно очень заманчиво сделать какие-нибудь выводы о самой сущности распыления. Но это было бы слишком поспешно, так как вышеизложенное может быть обусловлено свойствами газового разряда, а не сущностью явления катодного распыления. Уменьшение роста распыляемости катода при высоких напряжениях некоторыми

авторами объяснялось тем, что ионы газа приобретают настолько большую энергию, что, проникая в металл катода, отдают свою энергию уже более глубоким слоям и тем вызывают меньшее разрушение катода. Нужно заметить, что при работе с самоподдерживающимся разрядом у нас нет уверенности, что при всех напряжениях будет одинаков процент тока, приносимого катоду положительными ионами.

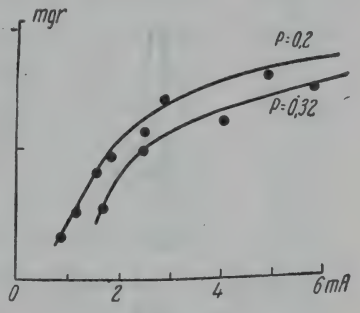

Рис. 5.

Зависимость распыляемости от катодного падения, измеряемого просто введением зонда в соответствующее место разряда (метод, дающий часто не отвечающие действительности данные), опубликована целым рядом авторов (Хольборн и Аустин [3], а также Кольшдттер [4]). Они пришли к прямолинейной зависимости количества распыленного вещества от катодного падения вида

$$Q = k(V - V_0),$$

где Q—количество распыленного вещества, k—коэффициент пропорциональности, V—катодное падение, величина же V_0 у них получала физический смысл, как наименьшее катодное падение, при котором возможно распыление. V_0 определилось в пределах 400—600 вольт. Измерения производились при постоянном токе, и изменялись напряжение и давление.

Авторы указывали, что такая прямолинейная зависимость удовлетворяется до сравнительно низкого катодного падения (2200—3000 V), после чего результаты измерений становятся неопределенными.

В 1926 г. Блехшмидт [5] формулировал зависимость распыляемости от катодного падения следующим образом: „С уменьшением напряжения количество осажденного металла падает приблизительно пропорционально V. Потом приближается асимптотически к нулю, не достигая его до напряжения, равного нормальному катодному падению".

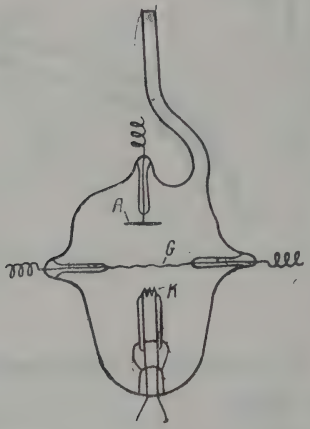

Рис. 6.

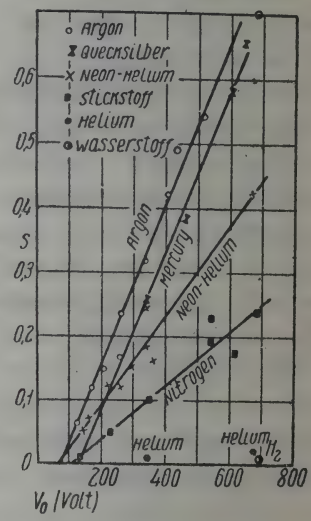

Рис. 7.

При постановке исследования в самоподдерживающемся разряде невозможно учесть влияние всех особенностей самого разряда, которые в результате искажают картину зависимости распыляемости от скоростей положительных ионов. В этом отношении гораздо более ценными являются результаты работ Г.Э.К [1], Лэнгмюир [2].

В английских работах изучалось распыление вольфрамовой спирали в трехэлектродном приборе, приведенном на рис 6. Между (K) калящейся вольфрамовой нитью и

(*A*) анодом создавалась разница потенциалов до 700 V. На распыляемую спираль давался промежуточный потенциал. Количество распыленного металла спирали (*G*) определялось из изменения ее сопротивления. При малых давлениях, когда длина свободного пути молекул газа была больше размеров сосуда, скорости ионов, попадающих на распыляемую спираль, определялись местом их возникновения и распределением поля в сосуде. При работе с малыми давлениями влияние на распыляемость окружающего газа значительно уменьшалось. На рис. 7 представлены данные Г.Э.К зависимости распыляемости от напряжения вольфрамовой спирали в разных газах. В данном случае распыляемость представлена как прямолинейная зависимость от напряжения вида

$$S = k\ (V - V_0).$$

Здесь значение V_0 получалось значительно меньшим — порядка 100 V, а в некоторых газах и ниже.

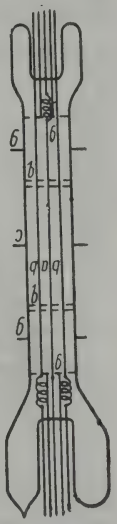

Рис. 8.

В работе Кингдон и Лэнгмюир изучался специальный случай, а именно определялось снятие катодным распылением мономолекулярного слоя тория на вольфраме. Зная электронную эмиссию чистой вольфрамовой нити при определенной температуре, а также и вольфрамовой нити, сплошь покрытой торием, можно было по изменению эмиссии после распыления учесть площадь, с которой снят торий, и отсюда определить распыляемость.

Прибор, с которым работали Кингдон и Лэнгмюир, приведен на рис. 8. Он представлял из себя стеклянный отпаянный сосуд, в котором коаксиально находились две

вольфрамовые нити и одна торированная. Сосуд для устранения влияния концов разделен был двумя кварцевыми перегородками на три части. Распыление изучалось на средней части нити. Четвертым электродом являлся слой вольфрама, отложенный возгонкой с нитей (*b*) на стенках сосуда. Накаливаемые нити (*b*) во время опыта являлись катодом, и электроны, испускаемые ими, ионизировали газ на своем пути к аноду. Распыляемая торированная нить (*a*) находилась под большим отрицательным потенциалом и бомбардировалась ионами газа. Потенциал между катодом (*b*) и анодом был как можно меньшим, чтобы получать ионы возможно одинаковых скоростей. Давление газа было порядка несколько тысячных миллиметра ртутного столба, что при малых размерах прибора значительно уменьшало вероятность столкновения иона с молекулами газа.

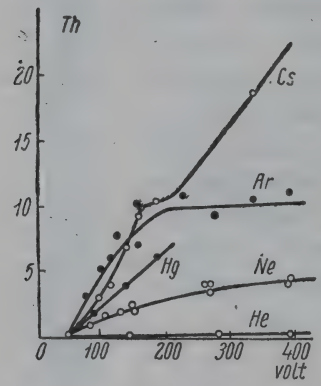

Рис. 9.

Производимые на рис. 9 кривые распыляемости тория с вольфрамовой нити показывают уже не вполне прямолинейную зависимость снятия тория распылением от напряжения и указывают на величину V_0, равную приблизительно 40 V.

Для разных газов получены значения:

H — 600 V, Ne — 45 V, Ar — 47 V,

Cs — 52 V, Hg — 55 V, He около 35 V.

Прежде чем переходить к вопросу о зависимости катодного распыления от рода газа и от металла катода,

имеет смысл рассмотреть, что из себя представляют распыленные частицы и как они распространяются в окружающем пространстве.

II. ЧАСТИЦЫ РАСПЫЛЕННОГО МЕТАЛЛА И ИХ РАСПРОСТРАНЕНИЕ.

Знание размеров частиц распыленного металла бросило свет на самый механизм распыления и позволило отбросить ряд предположений, усложнявших картину.

Что распыляемые частицы — атомы металла катода, высказывали уже многие исследователи, придя к этому заключению косвенным путем, главным образом исследуя распространение продуктов распыления в газе, в котором протекал разряд.

Непосредственно поставленным опытом доказал это Теодор Баум, воспользовавшись аппаратурой, напоминавшей аппаратуру Штерна и Герляха, которой они пользовались для определения пространственного квантования металлических атомов. В его работе металлические атомы получались не при помощи испарения металла, а поступали из пространства, где происходило распыление серебра в водороде. В неравномерном магнитном поле им было получено то же раздвоение пучка продуктов распыления, как и у Штерна и Герляха, что являлось прямым доказательством атомного распыления частиц серебра.

Исследуя пучок из атомов, полученных распылением в магнитном поле, Baum сделал заключение, что некоторые из атомов имели заряд (заряд приобретался в пространстве между диафрагмами прибора). По отклонению в магнитном поле можно было определить их скорость, оказавшуюся равной приблизительно 570 *м/сек*, при катодном падении во время распыления равным 2500 V.

Испаряющиеся молекулы серебра, согласно кинетической теории газов, имеют скорость 534 *м/сек.*, соответ-

ствующую температуре плавления серебра. К подобному заключению о том, что частицы распыленного металла — атомы или комплексы только нескольких атомов, пришел Гиппель [7] из спектроскопических исследований интенсивности излучения кадмия во время его распыления.

Если частицы распыленного металла — атомы — и имеют скорости того же порядка, как и при испарении при высокой температуре, то есть основание приписывать распылению металлов и свойства испарения в присутствии постороннего газа. При катодном распылении металлов благодаря бомбардировке положительными ионами в непосредственной близости катода образуется облако паров металла с некоторым парциальным давлением. Пары металла диффундируют к стенкам сосуда и приемным пластинкам через газ, в котором происходит распыление, при этом большая часть металла может осаждаться обратно на катод. Таким образом давление газа не только определяет силу тока и катодное падение во время распыления, но и сказывается на самой распыляемости катода.

Из своих опытов А. Гюнтершульце [8] сделал вывод, что потеря в весе катода обратно пропорциональна расстоянию катода от плоско параллельного к нему анода, являвшегося приемником для продуктов распыления (А. Гюнтершульце применял в своих опытах охранные кольца из такого же металла, что и катод, чтобы обойти влияние краев). $Q \cdot c = \text{const}$, где Q — потеря в весе средней части катода, а c — расстояние до анода. Таким образом потеря в весе катода уменьшалась, при увеличении расстояния до приемной пластинки. В этом случае увеличивалось количество атомов металла, осаждавшихся обратно на катод.

Как и при испарении, так и при распылении металлов увеличение давления постороннего газа также должно

увеличивать обратную диффузию атомов металла. Güntherschulze дает выражение $Q \cdot c \cdot p = \text{const}$; на рис. 10, где p — давление газа, графически представлено Q, c, p при постоянной силе тока и при различных напряжениях.

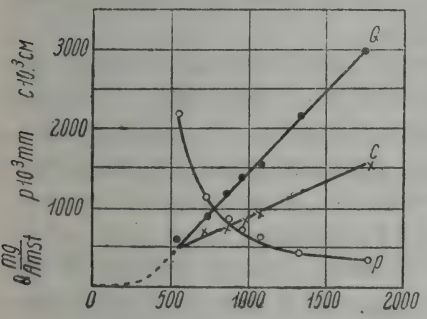

Рис. 10.

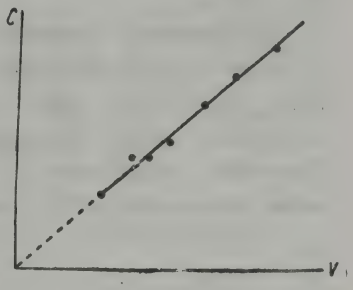

Рис. 11.

Рис. 11 показывает прямолинейную зависимость от катодного падения при распылении. Таким образом Гюнтершульце считает возможным дать более общее выражение распыляемости катода:

$$Q_{AgH} = \frac{C_{Ag} \cdot H \cdot V}{cp} \quad \frac{мг}{ампер.\ час.}$$

К сожалению, результаты, полученные Гюнтершульце, никем не проверялись путем новых измерений распыления других металлов в разных газах. Тем не менее даже рассмотренный частный случай распыления серебра в водороде позволяет объяснить, почему при постоянном давлении распыляемость на 1 mA тока, имея максимум, уменьшается к более высоким напряжениям, между тем как все приводимые различными авторами данные о распыляемости при постоянной силе тока, но разных

давлениях, указывают на прямолинейную зависимость от напряжения.

В последнем случае приходилось, чтобы поддерживать силу тока постоянной при распылении, переходя все к более и более высоким напряжениям, уменьшать давление газа.

Уменьшение давления газа при разряде вызвало увеличение распыляемости катода на 1 mA тока. В результате получался рост распыляемости от напряжения, и падающая после максимума кривая могла быть выравнена. Изучение зависимости толщины осажденного распылением металлического слоя на приемной пластинке от расстояния между приемной пластинкой и катодом приводит к кривым, подобным рис. 12.

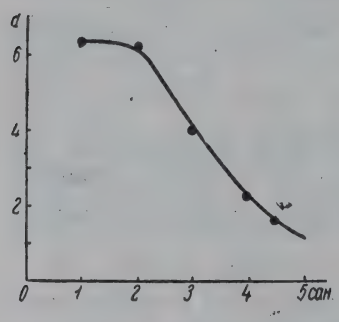

Рис. 12.

При малых расстояниях приемной пластинки от катода, когда пластинка находится уже в катодном темном пространстве, происходит частичное экранирование катода от положительных ионов, что уменьшает толщину слоя. Общий спад кривой соответствует представлению о распространении распыленных частиц, как атомов распыляемого металла. Подобные кривые были получены также Блехшмидт, причем Гиппелю [9] удалось показать совпадение экспериментальных кривых с характером кривых, построенных им теоретически на основании предположения о диффузии как бы испарющихся атомов металла катода.

На основании своих расчетов Гиппель, определяя распыляемость катода по осадку на приемных пластинках, сделал вывод, что почти весь распыленный металл осаж-

дается обратно на катод, и только незначительное его количество достигает стенок сосуда и приемной пластинки. В тех конкретных случаях, на которые он указывал в опубликованной им статье, по его расчетам осаждалось обратно на катод 97% металла. Исходя из этих данных, им был получен при распылении очень высокий коэффициент полезного действия положительных ионов. Энергия, которая затрачивалась на распыление атомов металла (вычислялась из скрытой теплоты испарения), равнялась 19,3% всей энергии, несущей ионами катоду.

III. КАТОДНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основное требование каждой теории катодного распыления точно связать физические и химические свойства металла катода с его распыляемостью. Металлы по своей распыляемости нужно разделить на две группы. Первая состоит из металлов, образующих на воздухе тонкий слой устойчивой окиси, как магний, алюминий, бериллий, цинк. Эти металлы, несмотря на сравнительно малую скрытую теплоту испарения, отличаются чрезвычайно малой распыляемостью и у всех исследователей стоят обыкновенно по распыляемости в конце ряда на последнем месте. В отдельных случаях некоторые исследователи впадали в ошибку, смешивая возгонку чрезмерно нагревшегося в разряде катода с его распылением (цинк). Металлы, находящиеся во второй группе, обладают заметной распыляемостью.

Кольшуттер вывел эмпирически зависимость распыляемости металла от его атомного веса вида $Q = k\ (V - V_0) \times \times \frac{A}{n}$, где A — атомный вес металла, n — целое число и k — коэффициент пропорциональности. Так как попытки

внести в этот вопрос какую-нибудь закономерность можно считать довольно неудачными, то будет гораздо целесообразнее просто привести ряд металлов, расположенных по распыляемости в разных газах и даваемые исследователями на основании своих экспериментов. Металлы в рядах расположены в порядке уменьшающейся распыляемости.

Holborn und Austin:
Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Ni, Ir, Rh — в водороде
Kohlschütter:
Au, Cd, Ag, Pt, Cu, Fe, Al, — в аргоне
Cd, Ag, Au, Cu, Pt, Al, Fe — в азоте
Ag, Au, Cu, Cd, Pt, Fe, Al — в гелии
Blechschmidt-
Pb, Sb, Ag, Au, Bi, Cu, Pt, Ni, Fe, Cd — в водороде
Ag, Au, Sb, Pb, Bi, Cu, Pt, Ni, Cd — в азоте
Cd, Ag, Pb, Au, Sb, Bi, Sn, Cu, Pt, Ni,
Fe, W, Zn, Al, Mg — в аргоне.

Некоторый интерес предоставляет таблица распыляемости в аргоне, составленная Гиппелем по данным Блехшмидта. Разбивая металлы на две группы — благородные и неблагородные, он показывает, что в каждой группе распыляемость увеличивается с уменьшением скрытой теплоты испарения металла.

В таблице I под буквой W указана скрытая теплота испарения в килокалориях на грамматом, что представляет энергию, которую надо затратить, чтобы испарить металл, находящийся при 20° С. В ряде неблагородных металлов порядок металлов по распыляемости несколько нарушен и не вполне следует расположению, которое можно было бы ожидать, рассматривая ряд по величине энергии W.

ТАБЛИЦА I.

Металл	W (кило-калорий)	φ (вольты)	Общий разряд по распыляемости	Благородные металлы	Неблагородные металлы
Cd	34	3,7	Cd	—	Cd
Zn	37	3,4	Ag	—	—
Sb	48	4,0	Cu	—	—
Bi	53	3,4	Au	—	Bi
Pb	56	3,9	Bi	—	Sb
Ag	73	4,1	Ni	Ag	Pb
Cu	92	4,0	Sb	Cu	—
Sn	95	4,0	Pb	—	Sn
Au	102	4,2	Sn	Au	—
Ni	—	3,7	Pt	Ni	—
Fe	143	3,7	Fe	—	Fe
Pt	164	4 4	W	Pt	W
W	270	4,5	Zn	—	Zn

Многие исследователи пытались найти зависимость распыляемости катода от его температуры. Так как нагревание катода до высоких температур может совершенно исказить характер разряда благодаря электронной эмиссии катода, то температуры, до которых доводились катоды, были сравнительно низки и не могли значительно влиять на усиление распыления; поэтому все исследователи пришли единогласно к заключению, что катодное распыление не зависит от температуры. Кольшуттер исследовал распыляемость платины при красном калении, т. е. 600 — 700°. G. E. C. доводило вольфрамовую спираль при распылении до 1200° и наконец Блехшмидт серебряный катод до 500°.

При распылении сплавов различных металлов было выяснено, что сплав распыляется не сам, как таковой, а распыляются его компоненты в соответствии своим распыляемостям. Катод, изготовленный из сплава серебра

и меди и с внешней стороны мало отличающийся от серебряного, после продолжительного распыления принимает вид медного. Серебро распыляется сильнее, и поверхность катода постепенно обогащается медью.

Интересно распыление сплавов благородных металлов со щелочно-земельными. По данным Е. В. Гернет десятипроцентное атомное содержание магния в серебре почти уничтожает распыляемость последнего; в других случаях незначительные примеси могут повысить распыляемость катода и стать серьезным фактором при его работе в технических приборах (например, ртутные выпрямители). Изучение распыляемости сплавов интересно не только с точки зрения самого распыления, но весьма возможно может уже стать методом исследования самого сплава. В целом ряде случаев катодным распылением можно заменять травление кислотами металлографических шлифов для выявления их кристаллической структуры. Металл между гранями отдельных кристаллов распыляется сильнее и тем выявляет контуры кристаллов.

Рассматривая влияние газа на распыляемость катода, можно различать два случая разрушения катода. Первый — это именно распыление и второй — химическое распыление. Случай химического распыления, изучавшийся Гюнтершульце [10], когда газ, давая с металлом катода химическое соединение, которое, разлагаясь в разряде, образует осадок металла катода, — этот случай по существу не входит в наше изложение.

Интенсивность распыления в различных газах связывается обычно с их атомным весом: чем масса иона больше, тем сильнее производимое положительными ионами распыление. Блехшмидт, распыляя в аргоне, азоте и водороде разные металлы, указывает на такую зависимость: в аргоне распыляемость наибольшая, в водороде — наи-

меньшая. В отдельных случаях такая зависимость строго не наблюдается.

Вряд ли было бы целесообразным, благодаря неопределенности условий опытов, более детальное обсуждение данных исследований зависимости распыляемого катода от металла, из которого он сделан, а также рода газа, в котором производилось распыление.

В продолжение 80 лет существования катодного распыления был высказан целый ряд предположений, подчас совершенно различных по своей сущности, относительно самого механизма явления. Можно указать на две точки зрения, господствующие в настоящее время во взглядах ученых, занимающихся катодным распылением металлов во время газового разряда. Первая точка зрения на катодное распыление, как на возгонку металла, благодаря местному перенагреванию поверхности катода при ударе положительного иона с большой кинетической энергией, отстаивается последнее время Гиппелем. В своих рассуждениях о распыляемости металла он считает, что при ударе положительного иона о катод энергия последнего перераспределяется между атомами на некоторой площадке катода, вызывая повышение температуры, следствием которой происходит испарение металла. В этом случае некоторую роль играет также теплопроводность металла. При большей теплопроводности металла местный перегрев при ударе иона выравнивается скорее и тем уменьшает вероятность испарения атомов. Выше приведена таблица, составленная Гиппелем. В ней металлы были разделены на две группы; в каждой группе порядок по распыляемости за немногими исключениями совпадал с порядком металлов по величине энергии W, которую нужно затратить для испарения одного грамматома. Эта таблица Гиппеля по существу не подтверждает его точку

зрения на механизм катодного распыления. С какой точки зрения ни подходить к механизму распыления, всегда должна существовать связь между распыляемостью и той энергией, которую нужно затратить, чтобы удалить атом металла с поверхности катода.

Если рассматривать катодное распыление по Гиппеллю то можно было бы ожидать очень значительное испускание электронов с перегретых площадок металла. Однако при всех исследованиях электронного испускания при ударе положительными ионами наблюдается очень незначительное количество электронов. Число электронов составляет лишь долю числа бомбардирующих катод ионов и даже при скоростях ионов, достигающих 25 000 вольт, число электронов на 1 ион не превышает 4. Эти факты являются серьезным возражением объяснения катодного распыления, как испарения атомов металла в результате местного перегревания катода под ударом положительного иона.

Несколько по другому рассматривается механизм распыления Штарком[11] и Лэнгмюиром (вторая точка зрения). В их теориях положительные ионы газа непосредственно выбивают атомы металла, бомбардируя катод. (По теории Гюппеля энергия, отданная катоду ионом перераспределяется между атомами металла, в результате чего образуется некоторая площадка с высокой температурой, с которой происходит испарение). По Штарку ион газа прямым ударом атома металла сообщает ему такую энергию, что последний может, отразившись на соседних атомах металла катода, покинуть его поверхность.

Лангмюир в своей теории несколько усложняет явление. По его мнению необходимо несколько попаданий ионов в одно место. Первый ион, попавший в атом метал-

ла, загоняет его вглубь, образуя как-бы „колодец". Следующий за ним ион, отражаясь почти без потери энергии со дна этого „колодца", прямым ударом выбивает один из атомов, образующих край „колодца". При подсчетах и Штарком и Лэнгмюиром считалось, что при столкновении ионов с атомами металла применимы законы механики. Более сложная модель процесса выбивания атома катода (снятие ториевого атома с вольфрамовой проволоки) Лэнгмюира позволила вычислить в вольтах наименьшую скорость разных ионов, при которой еще может происходить распыление. В таблице II приведены

ТАБЛИЦА II.

Ионы	V_0 наблюдаемое	V_0 вычисленное	Отношение числа снятых с вольфрама атомов тория к числу ударявших проволоку ионов при 150 V
H	600	527	0,000
Ne	45	40	0,023
Ar	47	35	0,08
Cs	52	129	0,084
Hg	55	1 600	0,044
He	35	142	0,00015

численные данные, полученные вычислением и из эксперимента. Нужно отметить хорошее совпадение данных эксперимента с данными, вычисленными теоретически (Ne).

Поверхность катода конечно нельзя рассматривать как геометрическую плоскость, на которой расположены атомы металла. Существуют еще до распыления в поверхностном слое атомов, с одной стороны „колодцы", с другой стороны отдельные возвышающиеся группы атомов, что должно увеличивать распыляемость катода и уменьшать важность попадания нескольких ионов одного за другим в одно место катода.

Рассматривая представление о распылении, как возгонки атомов металла, благодаря местному перегреву при ударе положительных ионов и теории выбивания ионами атомов металла, приходится констатировать скорее качественный характер объяснения механизма самого катодного распыления. Приходится ожидать, что новые эксперименты в области катодного распыления сдвинут с места этот вопрос и позволят появиться теории катодного распыления,связывающей количественно распыляемость металла с его физическими и химическими свойствами, и позволят также определить точно зависимость распыления от скорости положительных ионов от их физических и химических свойств.

IV. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СЛОИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ.

После изложения существующих точек зрения на физический процесс катодного распыления и после рассмотрения фактического материала о взаимоотношениях между распыляемостью и самим металлом катода, характеризующими величинами газовый разряд, естественно обратить внимание на металлические слои, появляющиеся в результате распыления.

Для получения тонких металлических слоев катодное распыление является прекрасным техническим методом, поэтому важность изучения свойств этим способом осажденного металла не может вызвать сомнения. Как указано выше, самым главным фактором при получении этим методом действительно металлических слоев является отсутствие активных газов, дающих стойкие соединения с металлом катода при процессе распыления. Присутствие во время распыления кислорода, паров бензина, масел, воды и пр. приводит к технически непригодным резуль-

татам; поэтому при употреблении притирающихся на вакуумной замазке колоколов приходится катод и покрываемый предмет помещать в верхнюю часть прибора,

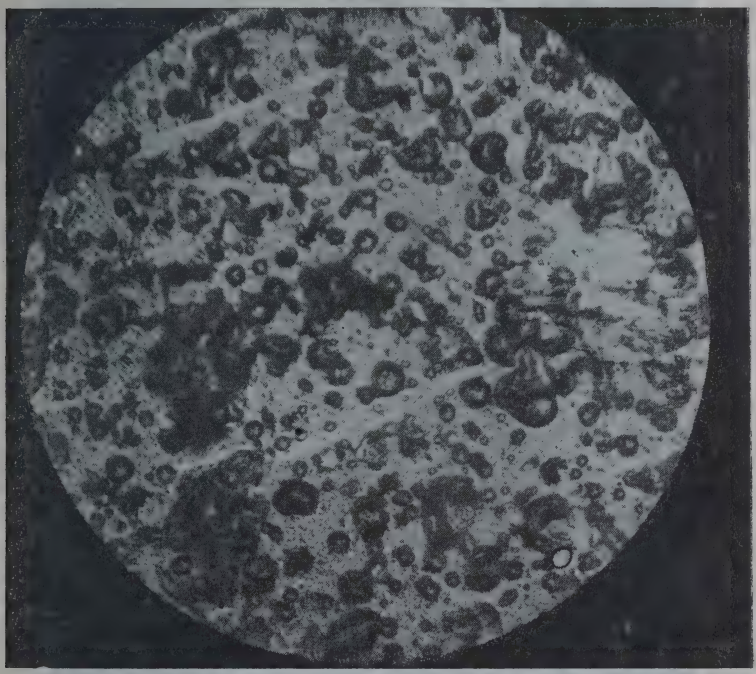

Рис. 13.

так как наблюдалось, что предварительно совершенно обезжиренный сосуд после распыления приблизительно на 10 — 20 *см* от края покрывается тонким слоем жира и перестает смачиваться водой. При соблюдении чистоты условий распыления получаются идеально зеркальные металлические слои, все же по своим свойствам отличающиеся от сплошного металла, как это указывалось в

работах начала девятисотых годов. Однако, при соблюдении всех предосторожностей при катодном распылении имеются два явления, нарушающие зеркальную поверхность

Рис. 14.

полученного слоя. Во время самого процесса распыления можно наблюдать непосредственно под катодом в месте, наиболее нагреваемом разрядом, разрушение поверхности слоя в виде пятен. При изучении этих матовых пятен под микроскопом, как видно из рис. 13, выясняется, что разру-

шение слоя обусловлено образованием самим слоем бугорков (пузырьков). Это неприятное явление можно объяснить выделением адсорбированного газа поверхностью стекла, нагреваемого разрядом (нагревание вызывается в значительной степени катодными лучами). Что именно нагревание подкладки приводит к образованию слоя пузырьков, может иллюстрировать рис. 14, представляющий слой платины, покрывшейся пузырьками после нагревания в электрической печи. Если перед распылением в вакууме покрываемую пластинку предварительно прогреть, то последующее нагревание до 250° уже не вызывает отставания слоя и разрушения его поверхности.

Второе явление, изменяющее слой, имеет уже более глубокий физический смысл и может быть предметом некоторого внимания со стороны физиков, занимающихся вопросами адсорбции.

Вынутые из установки, где производилось распыление, совершенно зеркальные платиновые слои со временем могут портиться, покрываясь какой-то сеткой, на первый взгляд похожей на трещины. Как видно из рис. 15 и 16, оказывается, что платиновый слой покрывается мелкими складками. Было выяснено, что образование складок происходит из-за поглощения слоем воды (при запотевании) паров бензина, эфира, ксилола. Слой, поглощая пары или воду, увеличивает свой объем, что заставляет его сморщиваться; увеличение поверхности сморщенного слоя можно определить следующим способом: на микрофотографии на определенном участке измеряется длина всех складок слоя. Зная увеличение микрофотографии и определив под микроскопом предварительно высоту складки, простым подсчетом определяется увеличение поверхности слоя. Проделанные с платиной измерения показали, что высота складок слоя толщиной $41 \cdot 10^{-7}$ *см* равнялась $3 \cdot 10^{-4}$ *см*.

Увеличение площади было равно 11,4%. У слоя толщиной $27 \cdot 10^{-7}$ *см* при высоте складок $1{,}61 \cdot 10^{-4}$ *см* увеличение площади равнялось 15,3%.

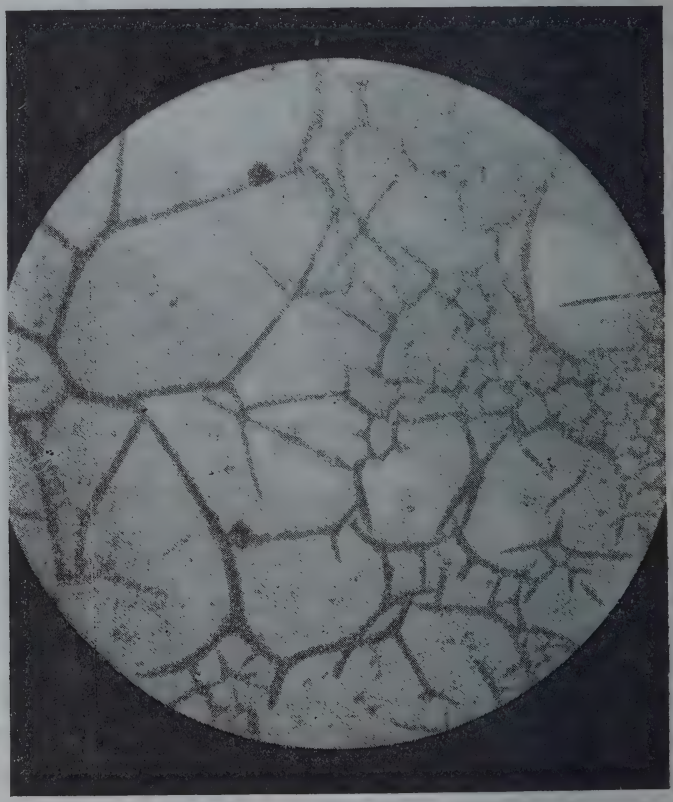

Рис. 15.

Представляет некоторый интерес наблюдать образование складок, когда после запотевания металлического слоя в поле зрения микроскопа бегут отдельные волны

и образуют постепенно ячеистую структуру. При нагревании стеклянной пластинки со слоем складки распрямляются и больше при повторных запотеваниях в парах воды не образуются. Это указывает на процессы при нагрева-

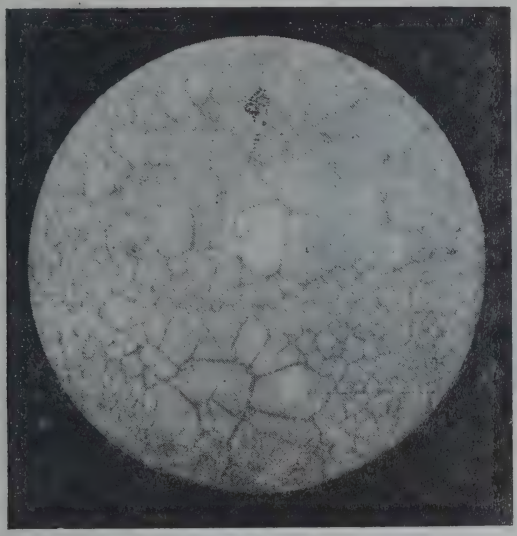

Рис. 16.

нии, которые повидимому приводят к уплотнению слоя. Образование складок кроме платины наблюдается у никкеля, золота. В обыкновенных условиях медь и серебро не образуют складок. Они образуются только в тех случаях, когда слой уже отстал от стекла, благодаря указанному первому явлению.

Вышеописанные свойства металлических слоев, полученных катодным распылением, показали, что осадок, получаемый в результате распыления, может быть рассматриваем отдельно от подкладки, как пленка металла.

Первые попытки получить тонкие свободные пленки металла были сделаны в Электрофизическом институте (Ленинград) осаждением катодным распылением металла на сапоновые пленки с их последующим растворением. Опубликованная работа К. Лауха и Рупперта указала на каменную соль, как наилучшую подкладку для получения свободных металлических пленок. Растворяя каменную соль в воде, можно получать чрезвычайно тонкие и уже прозрачные свободные пленки металла толщиною 10^{-6} *см*.

Рис. 17.

Для иллюстрации приведена на рис. 17 фотография через свободную пленку платины, наклеенную на рамку. Каменная соль растворена в воде. Слои, полученные катодным распылением, представляют большой интерес, как проводящие электрический ток металлические пленки, легко наносимые на различные диэлектрики. Применяемые уже давно в лабораторной практике, они могут быть использованы для получения высокоомных металлических сопротивлений, потребность в которых при росте современной радиотехники увеличивается. Все это показывает, что изучение электропроводности и ее свойств продуктов распыления различных металлов имеет интерес не только с точки зрения физика, но и с точки зрения техника, сталкивающегося с электрическими свойствами этих слоев все в новых и новых применениях катодного распыления.

Самым характерным свойством тонких металлических

слоев, полученных катодным распылением, является неустойчивость их омического сопротивления во времени. Омическое сопротивление по истечении сравнительно небольшого периода времени (2—3 суток) может уменьшаться во много раз. Исследователям, определявшим зависимость электропроводности слоя от его толщины, приходилось различными способами добиваться необходимого постоянства омического сопротивления. Это производилось или прогреванием до 120° в течение нескольких часов (Петтерсон [13]) или давая слоям вылеживаться (Погани [14]), и приступать к работе с ними, когда величина их омического сопротивления оставалась продолжительное время постоянной. Изменение омического сопротивления металлических слоев во времени и при прогревании указывает на то, что слои, полученные катодным распылением, находятся в каком-то неустойчивом состоянии. Естественными конечно будут вопросы:

1. Чем отличается слой металла, полученный катодным распылением от металла катода?

2. Приближаются ли свойства металлического слоя при постоянном его изменении к свойствам массивного металла?

3. Что происходит со слоем во время „старения“ и может ли быть достигнуто постоянство его свойств?

Полный ответ на эти вопросы можно получить, исследуя слой с различных точек зрения. Незначительная толщина слоев металла, получаемых методом катодного распыления, не позволяет детального исследования их кристаллической структуры с помощью рентгеновских лучей. Техника же электрограмм развивается только в настоящее время, поэтому приходится основывать представление процессов, протекающих в слоях, на данных, полученных при исследовании их электрических свойств, именно—элек-

тропроводности и изменения ее при старении слоев во времени или при прогревании.

Изменение электропроводности слоев металла, полученных методом катодного распыления, во времени сводится к постепенному приближению значения удельного сопротивления к какой-то определенной величине, которая обычно больше, чем у обыкновенного металла. Скорость изменения и предельная величина характеризуются температурой, при которой находится слой. Поэтому имеет гораздо бо́льший смысл рассматривать изменения сопротивления слоев, полученных катодным распылением, при их нагревании до сравнительно высоких температур. Иллюстрацией зависимости сопротивления металлического слоя от нагревания могут служить рис. 18, 19, 20. У них на оси абсцисс отложено в часах время, в течение которого образец подвергался прогреванию. По оси ординат в своих масштабах нанесены величины омического сопротивления слоя и температура, при которой слой находится в данный момент времени. Сплошной линией изображен ход сопротивления, пунктирной — ход температур. [15]

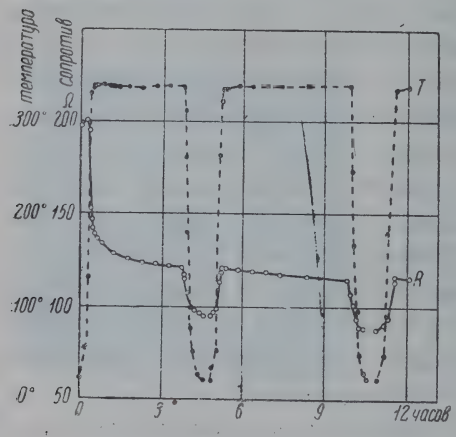

Рис. 18.

Рис. 18 относится к платиновому слою, рис. 19 — к золотому и рис. 20 — серебряному. Все три слоя получены на стеклянных подкладках. Перерывы при последующих

охлаждениях и нагреваниях у платинового слоя указывают на промежутки времени 10—12 ч., когда слой находился при комнатной температуре. Рассматривая поведение сопротивления при нагревании и последующем охлаждении всех трех слоев из платины, золота и серебра, мы наблюдаем следующее: в начале опыта омическое сопротивле-

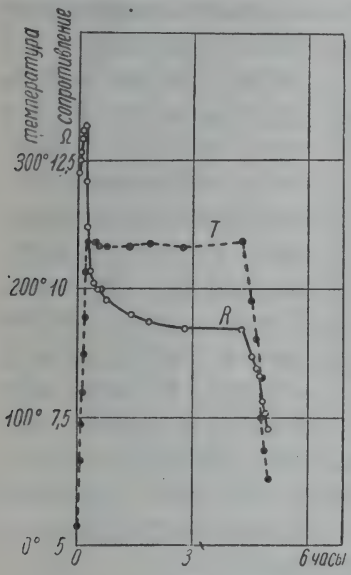

Рис. 19.

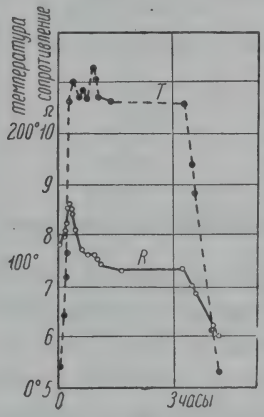

Рис. 20.

ние растет вместе с повышением температуры; с некоторой температуры сопротивление слоя начинает резко падать и при продолжающемся нагревании слоя при постоянной температуре величина его омического сопротивления асимптотически приближается к какой-то постоянной величине. Температура, с которой начинается резкое падение сопротивления слоев, приведена на следующей таблице.

Как видно из таблицы III, критическая температура слоя, с которой начинается резкое падение сопротивле-

ния, колеблется для одного металла платины между 162—176° и для других металлов золота и серебра не выходит из этих пределов.

Какие процессы могут происходить в слоях при нагревании и вызывать изменение их электропроводности?

ТАБЛИЦА III.

Металл	Величина сопротивления слоя в Ω	Критическая температура в °С
Pt	121,5	176°
Pt	134,5	162°
Pt	83,9	175°
Ag	8,49	165°
Au	12,7	175°

Немногочисленные сведения о строении слоев указывают, что во всяком случае толстые слои, полученные методом катодного распыления, имеют кристаллическую структуру. Кроме того, нужно иметь в виду, что осаждение металла происходит в газе; поэтому можно ожидать в осадке присутствие его сравнительно большого количества поглощенным в слое. Если газ в разряде образует с металлом катода соединение, то продуктом распыления уже будет не чистый металл, а смесь с его соединением.

Нагревание металла может вызывать: 1) перекристаллизацию слоя и его уплотнение, 2) выделение поглощенного газа и 3) восстановление металла в случае нестойких соединений, например, при образовании в разряде окислов благородных металлов. Все эти процессы должны сопровождаться уплотнением слоя; за него говорит исчезновение явления сморщивания в результате поглощения паров воды после прогревания. При распылении платины в водороде с соблюдением всех условий, необходимых для чистоты газа, изменение сопротивления, полученного после прогревания слоя, сравнительно не велико. В данном случае мы можем иметь только поглощение газа слоем

в процессе распыления. При распылении в кислороде происходит образование окислов платины в разряде и при нагревании восстановление металла. В этом случае изменение омического сопротивления должно быть значительно большим. Зависимость сопротивления от температуры при нагревании платиновых слоев, один из которых получен в чистом водороде, а другой в кислороде, дана на рис. 21.

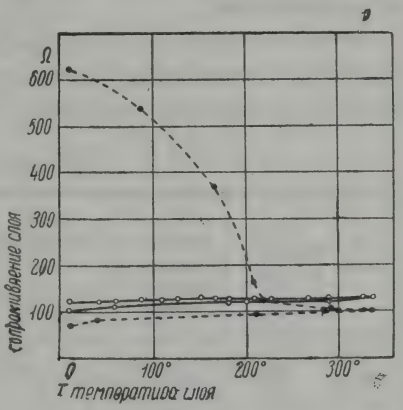

Рис. 21.

Процесс нагревания слоев производился до температуры 335° С, после достижения которой слой постепенно охлаждался. Через известные промежутки времени производились измерения сопротивления слоя температуры, при которой они находились. Слой, полученный в кислороде, показал после температурной обработки значительное уменьшение сопротивления—с 621 Ω его сопротивление упало до 72,2 Ω, т. е. в 8,6 раза, в то время как слой, распыленный в чистом водороде, изменил сопротивление с 121 Ω на 101 Ω, или 1,2 раза. Оба слоя были одного порядка, толщиною около $1 \cdot 10^{-6}$ см. Приведенные кривые указывают на восстановление нестойких соединений металла слоя, как на одну из причин „старения".

Изготовленные методом катодного распыления в присутствии кислорода платиновые слои имеют очень темный вид или даже синий отлив, но прогревание до температур 300—400° превращает их в слои, ничем по внешнему виду не отличающиеся от сплошного металла. Многие

исследователи не считаются с возможностью образования при катодном распылении окислов благородных металлов (например Перука [16]). Изучая свойства тонких слоев металла, полученных при распылении в воздухе, Перука отрицал возможность окисления золота и делал вывод из своих экспериментов, принимая полученные слои за чисто металлические.

Чтобы полнее изобразить картину изменения сопротивления платиновых слоев различной толщины с прогреванием, приведем следующую таблицу:

ТАБЛИЦА IV.

№ Слоя	R_1 сопрот. до прогревания	R_2 сопрот. после прогревания	Толщина слоя в *см*	$\frac{R_1}{R_2}$	Наивысшая температура	Примечание
3	198	83,4	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	2,27	340°	
4	202	158	—	1,28	200°	
8	121	101	—	1,2	337°	Чист. водород
9	621	72,2	$10 \cdot 10^{-7}$	8,6	335°	Кислород
10	222	148	$7{,}8 \cdot 10^{-7}$	1,5	312°	
11	950	340	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	2,8	330°	
12	23 651	2 530	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	9,35	334°	
14	83,9	57,8	$31{,}7 \cdot 10^{-7}$	1,45	340°	
15	134,5	77,2	$27{,}9 \cdot 10^{-7}$	1,76	340°	
17	321	194	—	1,65	337°	
18	14 920	1 262	$6 \cdot 10^{-7}$	11,8	290°	
26	1 470	755	—	1,95	332°	

В таблице IV в отдельных графах указаны—относительное изменение сопротивления при нагревании, величина сопротивления до и после прогревания, толщина слоя

и наивысшая температура, до которой нагревался металлический слой. Из таблицы IV видно, что величина R_1/R_2 колеблется в довольно широких пределах. Для слоев более $7 \cdot 10^{-7}$ *см.*, полученных в обыкновенных условиях, величина R_1/R_2 лежит в пределах 1,5—2,2. В случае особо чистого водорода это отношение падает до 1,2; при распылении в чистом кислороде возрастает до 8,6. Если перейти к более тонким слоям, то величина R_1/R_2 возрастает и достигает величин, близких 10.

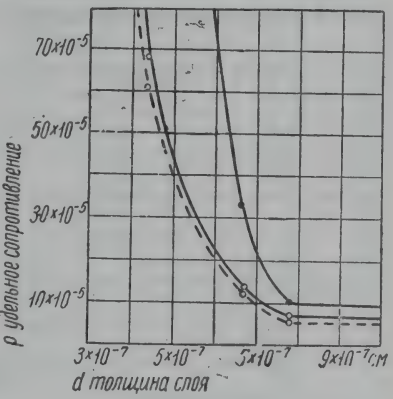

Рис. 22.

Таким образом, тонкие слои металла по своим свойствам — изменять сопротивление после прогревания — приближаются к слоям, сильно загрязненным кислородом. Если сопротивление слоя, полученного методом катодного распыления, так сильно зависит от степени „старения", то невольно является вопрос, отчего у всех исследователей, изучавших изменение удельного сопротивления тонких металлических слоев (полученных методом катодного распыления) в зависимости от толщины слоя одинакова найденная толщина, с которой начинается рост удельного сопротивления к меньшим толщинам слоя.

Рис. 22 указывает на то, что резкое возрастание удельного сопротивления платинового слоя начинается с одной толщины как для свеже полученных слоев, так и после их прогревания. Поэтому каждый исследователь, получая тем или иным способом одну и ту же степень „старения"

своих слоев, для „критической“ толщины металлических слоев получал приблизительно одну и ту же величину.

На рис. 22 толстой линией нанесена зависимость удельного сопротивления слоя до прогревания, более тонкой линией после „старения“, пунктирной после „старения“ при температуре жидкого воздуха. Температурная обработка металлических слоев, полученных методом катодного распыления, оказывает влияние не только на омическое сопротивление, но также и на его температурный коэффициент. Температурный коэффициент свеже полученных металлических слоев в зависимости от толщины может быть как положительным, так и отрицательным. При прогревании металлического слоя вместе с уменьшением омического сопротивления всегда растет температурный коэффициент. В случаях отрицательного температурного коэффициента прогревание может превратить его в положительный.

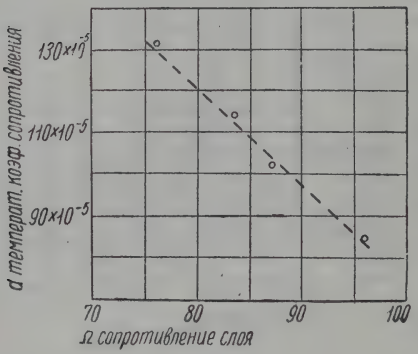

Рис. 23.

На рис. 23 приведен рост терпературного коэффициента платинового слоя, с уменьшением омического сопротивление слоя при последующих прогреваниях. Для характеристики температурных коэффициентов различных платиновых слоев может служить таблица V.

Температурная зависимость сопротивления очень тонких слоев платины может отличаться от свойств вообще

металлов и принимать вид $R = Ae^{\frac{B}{T}}$. Такая температурная зависимость сопротивления очень тонкого слоя указана на рис. 24.

ТАБЛИЦА V.

№ слоя	Толщина *см*	R_2 Ω	$\alpha \cdot 10^5$ до прогревания Ω	$\alpha \cdot 10^5$ после прогревания Ω
3		96		82,5
			82,5	84,5
		87,2	84,5	102,5
		76	102,5	
4		201	24,6	42,7
8		99		45
9	$10 \cdot 10^{-7}$	72		64
10	$7{,}8 \cdot 10^{-7}$	148	14,3	95
11	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	342	4,9	35,4
12	$4{,}47 \cdot 10^{-7}$	2 530	— 14,8	61,5
14	$31{,}7 \cdot 10^{-7}$	59	12,2	83,2
15	$30 \cdot 10^{-7}$	89	5,8	78,7
17		194	12,3	72,4
18		1 262	— 30,8	59,9
21		17 750	— 10,1	

Преже чем суммировать все сказанное выше, необходимо указать на следующее. Удельное сопротивление металлических слоев, полученных методом катодного распыления, значительно больше, чем удельное сопротивление массивного металла. Температурный коэффициент сопротивления таких слоев значительно меньше коэффициента сплошного металл. Температурная обработка умень-

шает сопротивление слоя и увеличивает его температурный коэффициент, приближая свойства слоя к свойствам массивного металла. Тем не менее получать слои платины, по своим электрическим свойствам близкие к свойствам сплошного металла, не удавалось. Величина удельного сопротивления и температурный коэффициент напоминали порядком величины таковой платиновой черни.

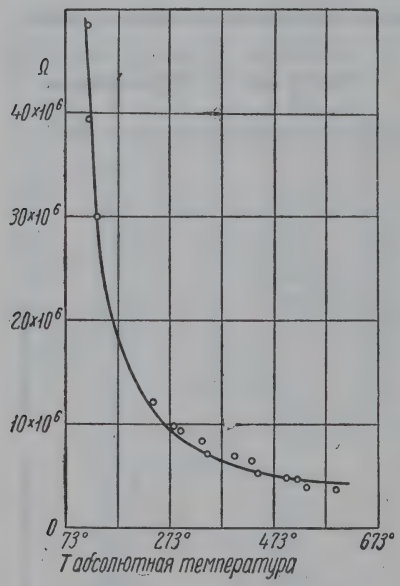

Рис. 24.

Чем тоньше слой металла, тем и по изменению омического сопротивления, и по характеру температурного изменения сопротивления (изменение сопротивления благодаря температурному коэффициенту, а не „старению“) его свойства приближались к свойствам толстых платиновых слоев, полученных в кислороде. Поэтому можно предположить в толщине нескольких слоев атомов существование соединения или смеси атомов металла с теми газами, которые адсорбированы поверхностью подкладки.

Пользуясь для технических применений очень тонкими слоями металла, слоями, полученными методом катодного распыления, приходится вводить гораздо более сложную, чем при толстых слоях металла, рецептуру „старения“, чтобы добиться приближения свойств слоев к свойствам массивного металла.

V. ПРИМЕНЕНИЕ КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ.

Первым применением катодного распыления было использование осажденных металлических слоев в качестве зеркальных поверхностей различных металлов для изготовления малых зеркал, требующихся в лабораторной практике. Возможность точной дозировки толщины металлического слоя позволяла приготовлять также полупрозрачные зеркала для оптических приборов. Металлические слои использовались и как контакты на различных материалах при изучении их электрических свойств.

Последнее время метод катодного распыления вышел из рамок узко лабораторной практики и начинает применяться уже в промышленном масштабе.

При изготовлении калиевых и натриевых фотоэлементов целесообразно подкладку на стекло под щелочный металл из тонкого слоя платины изготовлять методом катодного распыления.

Верхний полупрозрачный электрод у меднозакисных и солено-железных фотоэлементов с передним запирающим слоем также наносится методом катодного распыления.

На рис. 25 представлена фотография самой примитивной установки для покрывания методом катодного распыления поверхностей не более 9×12 *см*^{2}.

Внутреннее устройство прибора и расположение катода и анода даны на рис. 1. Подобные установки удобнее всего питать выпрямленным переменным током. Трансформатор употребляется на 4000 вольт с выведенной серединой и с двумя кенотронами; используются обе половины синусоиды. Таким образом ток получается постоянный, но пульсирующий. В технических установках сглаживание пульсаций дросселями и конденсаторами не требуется.

В некоторых случаях распыление может производиться и переменным током, тогда распыляются оба электрода. Давление газа при распылении измеряется простым макледом, и ртутные пары не вымораживаются.

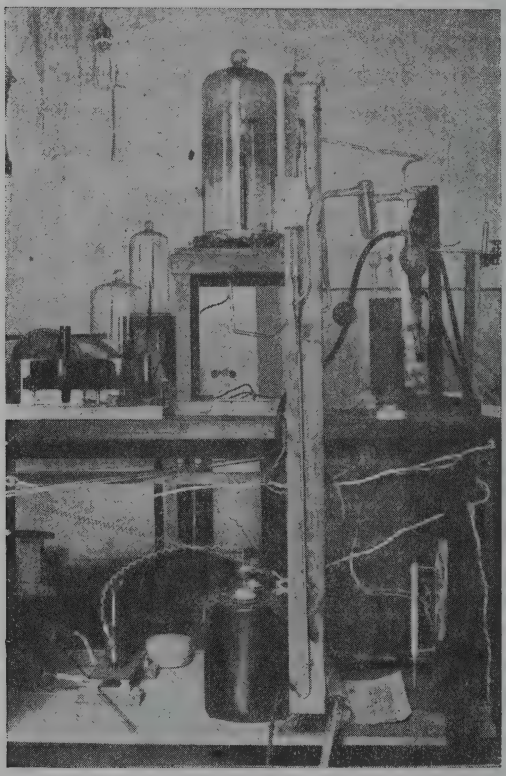

Рис. 25.

При работе с золотом в этом случае нельзя оставлять под вакуумом долгое время изготовленные слои; ибо золотой слой под колпаком через несколько часов разъедается ртутными парами; однако, если под колокол пустить воздуха до атмосферного давления, то заметного разрушения слоев не наблюдается. Распыление производится в разных неактивных газах; хотя в водороде распыляемость металлов и меньше, чем в аргоне, но благодаря удобству получения водорода электролизом часто пользуются последним. В некоторых случаях распыление производится в воздухе или в газах, выделяемых покрываемым предметом.

Методом катодного распыления можно покрывать металлическим слоем все материалы, выдерживающие высокий вакуум и нагревание до 100°С.

При покрывании фасонных изделий или больших поверхностей катодное распыление позволяет автоматизацию смены покрываемых предметов, при ограниченной площади катода для равномерного покрывания со всех сторон допускает поворачивание изделия. Методом катодного распыления могут быть металлизированы не только стекло, фарфор, металлы, но материя и бумага также могут быть покрыты любым распыляющимся металлом, а при помощи трафаретов можно получать на цветных материях различные узоры из серебра и золота.

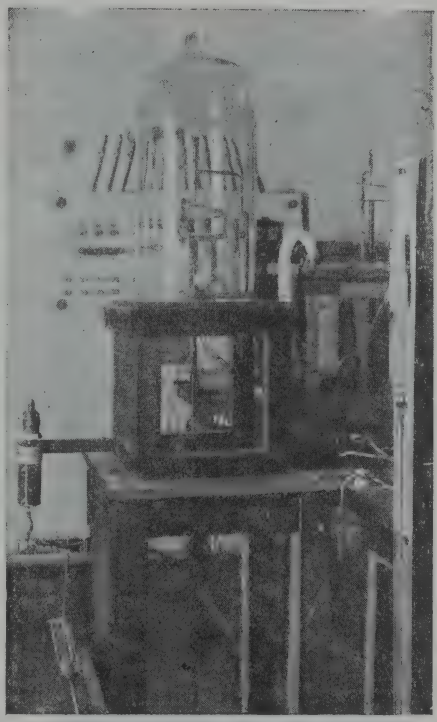

Рис. 26.

Если рассматривать под микроскопом покрытый металлом участок материи, то обнаруживается, что все волоски и ворсинки также покрываются тонким металлическим прочно сидящим слоем. Для покрывания гибких материалов (бумага, материя и др.) в Электрофизическом институте сконструирована установка, общий вид которой представлен на рис. 26.

Под стеклянным колоколом, притирающимся к стеклянной пластине под катодом вместо поднимающегося столика укреплена станина с четырьмя валиками. Лента гибкого материала, например, бумаги, медленно перематывается под катодом во время газового разряда, когда происходит распыление. Продукты распыления осаждаются на ленту, и, подобрав, учитывая распыляемость катода, соответствующую скорость перематывания, можно получить слой металла нужной толщины. На рис. 27 представлена фотография внутреннего устройства прибора, где видны валики с перематываемой бумагой и катод; анодом служила сама станина (что не совсем удачно). Вращение перематывающихся валиков производилось извне электрическим мотором. Для передачи вращения в вакуум извне применялось особое устройство с ртутным запором. На такой установке получались ленты бумаги, покрытые серебром или другим металлом до 15 метров длины. Распыление производилось в газах, выделяющихся из самой бумаги во время процесса распыления. Для получения удовлетворительных результатов прихо-

Рис. 27.

лось предварительно прогревать в вакууме отдельно бумажный рулон до 100° для того, чтобы удалить воду.

На этой же установке производились покрывания и лент из материи (шелк, шерсть).

Благодаря возможности получения чрезвычайно тонких металлических слоев катодным распылением, уже давно многие исследователи пытались применить этот метод для получения многоомных сопротивлений. Так как предварительно не изучались свойства электропроводности и „старения" слоев металла, то долгое время не могли получить положительного результата; изготовленные сопротивления оказывались неустойчивыми и сильно меняли омическое сопротивление как под нагрузкой, так и во времени. Только после проработки изложенного выше вопроса о „старении" была доказана возможность постоянства сопротивлений из тонких слоев металла, полученных методом катодного распыления. Это позволило приступить уже к технической разработке изготовления без индукционных высокоомных сопротивлений, к которым радиотехникой предъявляются все более и более жесткие требования.

Вопрос получения сопротивлений должен был быть разрешен таким образом, чтобы было возможно массовое изготовление. В данном случае метод катодного распыления оказался на высоте, и в Электрофизическом институте автору этой статьи, совместно с инж. Коломиец, удалось получить на основании вышеизложенных материалов безиндукционные высокоомные сопротивления, удовлетворяющие техническим требованиям радиотехники. Вопрос изготовления устойчивых, с малым температурным коэффициентом сопротивлений от 10 000 ом и до 1 мегом заставляет применять чрезвычайно тонкие слои, обладающие сразу после изготовления свойствами, отнюдь

не напоминающими металл. Поэтому процесс „старения" при температурной обработке пришлось вести в вакууме для наилучшего освобождения слоя металла от газа, как адсорбированного подкладкой, так и находящегося в нестойком соединении.

Металлом для получения слоев в этом случае была выбрана платина из-за ее сравнительно большого удельного сопротивления и большой химической пассивности.

Благодаря чрезвычайно хорошему охлаждению металла в тонких слоях, последние могут выдерживать чрезмерные плотности тока. Примером служит то, что полоска платинового слоя толщиной порядка 10^{-6} *см* на воздухе, без применения особого охлаждения пропускает ток до 0,5 А. Это составляет плотность тока в 5000 А на квадратный миллиметр сечения. Разработанные сопротивления представляют из себя тонкий слой металла, нанесенный на стеклянную палочку. Контакт с этим слоем подводящих проводников осуществляется двумя способами: 1) нанесенный слой металла утолщен на концах стеклянной палочки и к нему несколькими нитками проволоки прижимается кольцо из луженой красной меди. Все это запаяно оловом и еще сверху закрыто в замок опять кольцом из тонкой меди. Такой способ дает довольно хороший контакт при аккуратной работе и обладает достаточной прочностью. В настоящее время при изготовлении контакта применяется более совершенный способ, давший результаты: в стекло вваривается спираль из медной проволоки (по концам палочки), на которую наносится катодным распылением или химическим путем толстый слой металла. Стеклянная палочка с готовыми контактами в специально сконструированной установке катодным распылением покрывается тонким слоем металла.

На рис. 28 представлена фотография лабораторной установки, допускающей уже массовое изготовление сопротивлений. Под катодом помещается колесо, состоящее

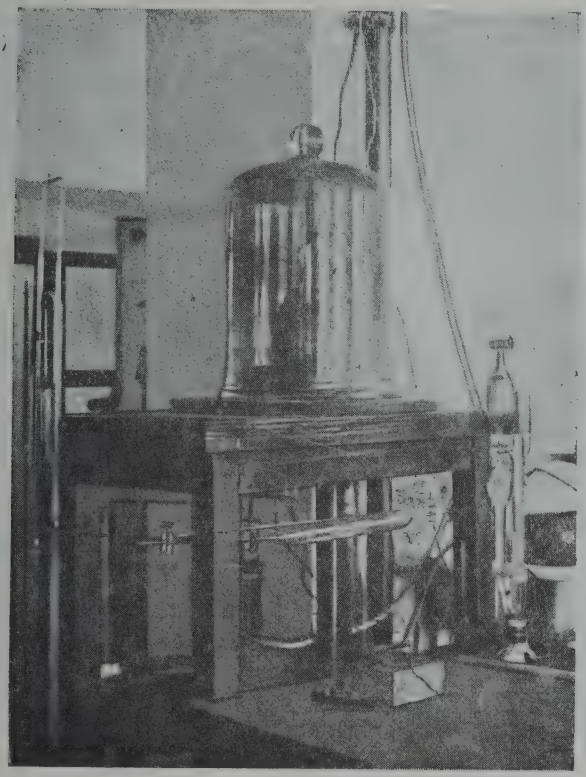

Рис. 28.

из двух дисков. Между дисками с наружной стороны помещаются стеклянные палочки с готовыми контактами. Каждое будущее сопротивление вращением колеса подводится под катод и через трафарет покрывается слоем

металла требуемой толщины. Во время распыления может производиться измерение сопротивления каждого экземпляра. Таким образом возможно изготовлять палочки с требуемой величиной омического сопротивления.

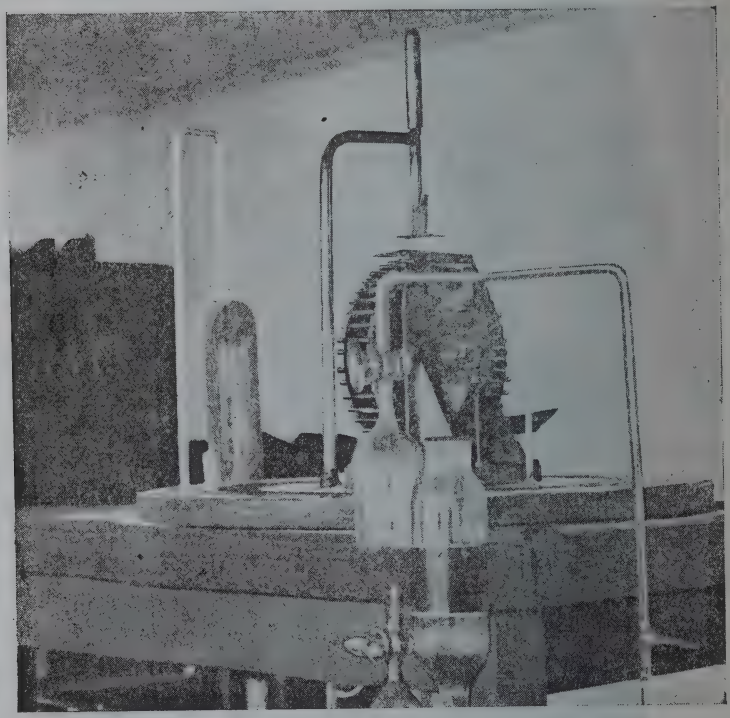

Рис. 29.

На рис. 29 представлен общий вид установки закрытой колоколом внутренней части. Стеклянная палочка помещается в стеклянную трубочку, которая откачивается до высокого вакуума и претерпевает „старение“, подвергаясь прогреванию до определенной температуры.

На рис. 30 представлено сопротивление в готовом виде. После отпайки готовые сопротивления подвергаются формовке — включаются под напряжение, при котором

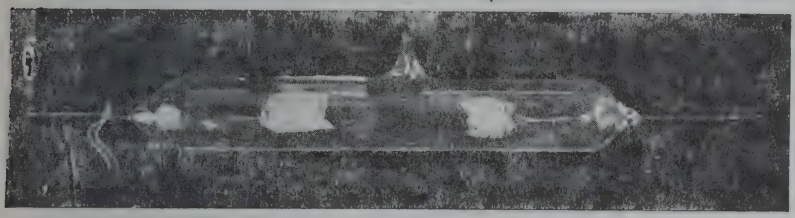

Рис. 30.

они могут работать в электрических схемах. При формовке сопротивлениями приобретается постоянство омического сопротивления и отбираются неудавшиеся экземпляры. Сопротивления от 8000 Ω — 50 000 Ω ставятся под формовочное напряжение в 110 V, сопротивления свыше 50 000 Ω на 220 V. Эти напряжения считаются рабочими напряжениями при эксплоатации сопротивлений, когда величина омического сопротивления и другие их

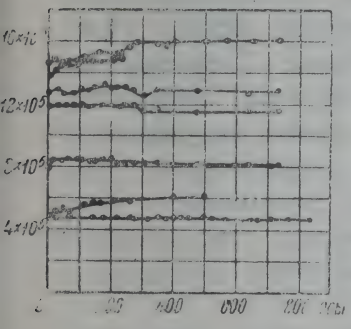

Рис. 31.

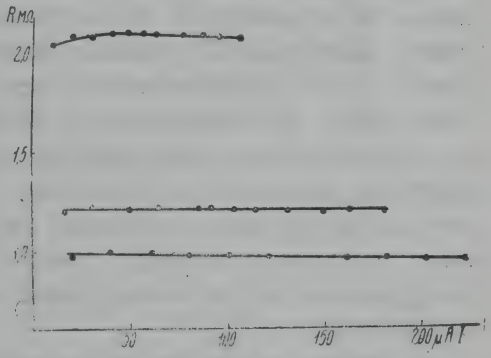

Рис. 32.

свойства не должны претерпевать изменений. Изменение сопротивлений, находящихся на формовке под напряжением, показано на рис. 31. Здесь на оси абсцисс отложено время в часах, на оси ординат — величина их омического сопротивления. Кривые показывают, что почти для всех экземпляров после включения под напряжение во время формовки происходят сначала некоторые изменения омического сопротивления, после которых сопротивление становится практически постоянным.

Для характеристики работы сопротивлений под нагрузкой приведены рисунки 32, 33, 34, 35, 36, где на абсциссе отложена сила тока, идущего через сопротивления, а по ординате — величина сопротивления в мегомах и омах.

Кривые ясно указывают, что сопротивления хорошо работают до сравнительно больших нагрузок. Для выяснения их технической ценности были произведены испытания Центральной радио-лабораторией ВЭСО. Испытания дали положительный результат. Сопротивления этого типа, изготовленные из слоя металла, нанесенного методом катодного распыления, не имеют микрофонного эффекта; величина их омического сопротивления практически не зависит от частоты тока, проходящего через них. Эти сопротивления имеют малый температурный коэффициент и не подвержены внешним атмосферным влияниям.

Рассматривая приведенные выше кривые зависимости омического сопротивления от силы тока, идущего через сопротивления, можно заметить, что у самых больших сопротивлений незначительные изменения идут в сторону уменьшения сопротивления — температурный коэффициент сопротивления отрицательный. Но у сопротивлений, имеющих величину нескольких десяков тысяч,

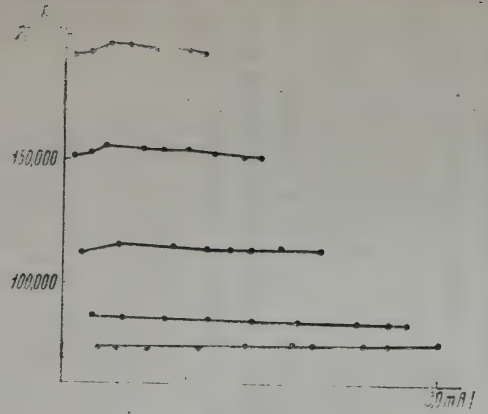

Рис. 33.

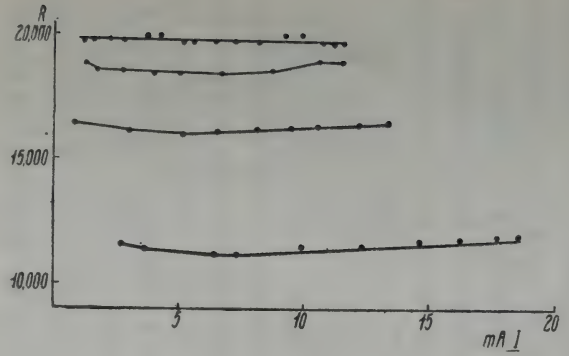

Рис. 35.

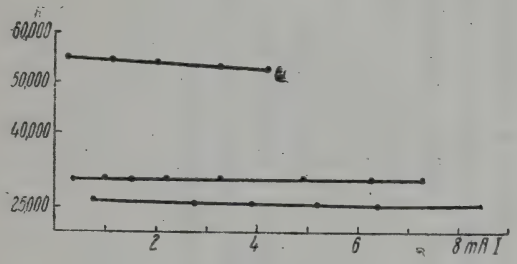

Рис. 34.

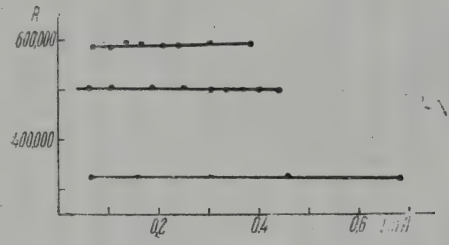

Рис. 36.

кривые зависимости сопротивления от тока подымаются кверху, указывая на положительный температурный коэффициент. Это явление показывает, что тонкие слои (порядок толщины 10^{-7} *см*) металла, использованные в качестве сопротивлений и подвергнутые „старению" в вакууме, уже приближаются к свойствам именно металлических слоев, а не таких слоев, температурная зависимость которых представлена на рис. 24. Рис. 24 характеризует слой с далеко не законченным „старением". Если оглянуться снова на всю проблему катодного распыления металлов, то становится совершенно ясной возможность широко использовать этот метод при современном понимании физических процессов катодного распыления. Но наше знание самого механизма явления недостаточно настолько, чтобы мы могли рассматривать тот или иной конкретный случай, дать точные указания, как избежать катодного распыления в газовом разряде при работе технических приборов.

Почти все исследования катодного распыления производились при сравнительно низких напряжениях. Требования техники завтрашнего дня заставят разрешить проблему конструирования и изготовления газовых приборов с напряжениями в десятки или сотни тысяч вольт. Поэтому с каждым днем становится все более необходимой окончательная теория катодного распыления, действительно объясняющая эксперимент со всех сторон. Эта теория позволит нам, выбирая материал электродов и режим разряда, не опасаться вредного действия катодного распыления.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Gen. Electr. Comp. London Phil. Mag. **45**; 98, 1923.
2. J. Langmuirs et H. Kingdon. Phys. Rev. XXII, 148, 1923.
3. H. Holborn u. Austin. Wissensch. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanstalt IV, S. 101, 1904.
4. V. Kohlschütter. Jahrb. f. Radioakt. u. El. **9**; 355, 1912.
5. Blechschmidt. Ann. d. Phys. **81**, 999, 1926.
6. T. Baum. Zs. f. Phys. **40**, 686, 1926.
7. Hippel. Ann. d. Phys. **80**, 671, 1926.
8. Günterschulze. Zs. f. Phys. **38**, 575, 1926.
9. Hippel. Ann. d. Phys. **81**, 1043, 1926.
10. Günterschulze. Zs. f. Phys. **36**, 563, 1926.
11. J. Stark u. G. Wendt. Ann. d. Phys. **38**, 921, 1912.
12. K. Lauch u. W. Ruppert. Phys. Zeit. 21, 452, 1926.
13. Patterson. Cambridge Proc. **2**, 9, 1901.
14. B. Pogány. Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916.
15. Маслаковец. Жур. Техн. Физ. I, 410, 1931.
16. Perucca. Ann. d. Phys. **4**, 1930.

СОДЕРЖАНИЕ.

Введение 5
I. Зависимость распыления катода от условий разряда 10
II. Частицы распыленного металла и их распространение 17
III. Катодное распыление различных металлов 21
VI. Металлические слои, получаемые методом катодного распыления 28
V. Применение катодного распыления 45
Литература 57

Ответственный редактор Алексеев И. Н.
Технический редактор Финити Б. Д.

Сдано в набор 22 ноября 1933 г.
Поступило к печати 23 января 1934 г.
Формат бумаги 82 × 111
Количество печатных листов $3^3/_8$
Количество печ. знаков в листе 34768. ГТТИ № 347.

Ленгорлит № 30120. Заказ № 3295. Тираж 2000 экз.

4-я тип. ОНТИ НКТП СССР „Красный Печатник" Ленинград, Международный пр., 75а

8030 1/7056

1 р. 20 к.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 068227930